

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-002276

(43)Date of publication of application : 08.01.1991

(51)Int.Cl. C09C 1/22

C09C 1/36

(21)Application number : 01-137751

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 30.05.1989

(72)Inventor : KATAMOTO TSUTOMU

## (54) BLACK PIGMENT GRANULAR POWDER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title non-magnetic, safe, nontoxic powder excellent in workability and heat resistance, suitable to a developing toner or colorant for coating resin, consisting of polycrystalline granules with mixed composition of  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and a specific solid solution.

CONSTITUTION: The objective powder consisting of polycrystalline granules with mixed composition of (A)  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  0.1–0.5  $\mu\text{m}$  in average granular size with its surface pref. coated with at least one oxide of element selected from Al, Ti, Zr and P and (B) a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{FeTiO}_3$  solid solution. The present powder can be obtained, for example, by heating and baking in a nonoxidative atmosphere at  $\geq 700^\circ\text{C}$  of respective reduced powder produced by reducing (1) magnetite granular powder coated with titanium compound, (2) mixed powder of magnetite granular powder and titanium compound, and (3) hematite granular powder coated with titanium compound, followed by grinding.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-2276

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 C 1/22  
1/36

識別記号

PAM  
PAV

庁内整理番号

7921-4 J  
7921-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)1月8日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 黒色顔料粒子粉末

⑯ 特 願 平1-137751

⑰ 出 願 平1(1989)5月30日

⑱ 発 明 者 片 元 勉 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号 戸田工業株式会社  
社創造センター内

⑲ 出 願 人 戸田工業株式会社 広島県広島市西区横川新町7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

黒色顔料粒子粉末

2. 特許請求の範囲

(1)  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$  固溶体との混合組成を有する多結晶粒子からなる黒色顔料粒子粉末。

(2) 表面が Al、Ti、Si、Zr 及び P から選ばれた元素の1種又は2種以上の酸化物によって被覆された  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$  固溶体との混合組成を有する多結晶粒子からなる黒色顔料粒子粉末。

(3) 平均径が  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  である  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$  固溶体との混合組成を有する多結晶粒子からなる現像トナー用黒色顔料粉末。

(4) 表面が Al、Ti、Si、Zr 及び P から選ばれた元素の1種又は2種以上の酸化物によって被覆された平均径が  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  である  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$  固溶体との混合組成を有する多結晶粒子からなる現像トナー用黒色顔料粉末。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、非磁性であって安全、無害であり、且つ、作業性と耐熱性に優れている黒色顔料粒子粉末を提供することを目的とする。

本発明に係る黒色顔料粒子粉末の主な用途は、現像トナー、塗料、樹脂用着色材等である。

(従来の技術)

黒色顔料粒子粉末は、樹脂に混練分散させた後、成形することにより現像用トナーとして、また、ビヒクル中に混合分散させることにより塗料として広く使用されている。

近時、省エネルギー時代における作業能率の向上、安全衛生、並びに諸特性の向上という観点から非磁性であって安全、無害であり、且つ、作業性と耐熱性に優れた黒色顔料粒子粉末が強く要求されている。

作業性の向上のためには、顔料粒子粉末が非磁性であって適当な大きさを有することによって分散性が優れていることと顔料粒子粉末のかさ密度が大きく且つ適当な大きさを有していることによって取り扱いやすい粉末であることが肝要である。

耐熱性について言えば、近年、複写機器の普及に伴って、需要が増大している現像用トナーは、その製造工程において150℃以上の高温となる為、現像用トナーに用いられる黒色顔料粒子粉末は、150℃以上の温度においても色彩が安定していることが必要である。

従来、黒色顔料粒子粉末としてマグネタイト粒子粉末、カーボンブラック粒子粉末が広く一般に使用されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

非磁性であって安全、無害であり、且つ、作業性と耐熱性に優れている黒色顔料粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、公知のマグネタイト粒子粉末は、磁性を有する為粒子相互間で再凝集が生じ分散性が困難となり、作業性が悪いものであった。また、マグネタイト粒子粉末は、150℃以上の温度でマグヘマイトへの変態が生じはじめる為、黒色から茶褐色に変色し耐熱性に問題があった。また、カーボンブラックは、耐熱性に優れてはいるが、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$  程度の

又は被覆されていない平均径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  である $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_3$ 固溶体との混合組成を有する多結晶粒子からなる現像トナー用黒色顔料粒子粉末である。

〔作用〕

まず、本発明において最も重要な点は、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_3$ 固溶体との混合組成を有する多結晶粒子粉末は、黒色、非磁性であって安全、無害であり、且つ、適当な大きさと大きなかさ密度を有することに起因して取り扱いやすく、しかも、耐熱性に優れた粉末であるという事実である。

本発明においては、明度 $L^*$ 値が18~25であり、彩度 $C^*ab = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ が $0.2 \sim 4.0$ (式中、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ はCIE 1976 ( $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ) 均等知覚色空間で表示した値である。)である黒色顔料粒子粉末を得ている。

本発明においては、磁化値が $0.5 \sim 5.0 \text{ emu/g}$ 程度であり、ほとんど磁性を有さない非磁性の黒色顔料粒子粉末を得ている。

本発明においては、粒子の大きさが $0.05 \sim 2.0$

超微細粒子であり、かさ密度が $0.1 \text{ g/cm}^3$ 程度とかさ高い粉末である為取り扱いが困難で作業性が悪いものであった。また、発ガン性等の安全、衛生面からの問題も指摘されている。

そこで、本発明は、非磁性であって安全、無害であり、且つ、作業性と耐熱性に優れている黒色顔料粒子粉末を得ることを技術的課題とするものである。

〔課題を解決する為の手段〕

本発明者は、非磁性であって安全、無害であり、且つ、作業性と耐熱性に優れている黒色顔料粒子粉末を得るべく、種々検討を重ねた結果、本発明に到達したのである。

即ち、本発明は、表面がAl、Ti、Si、Zr及びPから選ばれた元素の1種又は2種以上の酸化物によって被覆されているか又は被覆されていない $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_3$ 固溶体との混合組成を有する多結晶粒子からなる黒色顔料粒子粉末及び表面がAl、Ti、Si、Zr及びPから選ばれた元素の1種又は2種以上の酸化物によって被覆されているか

$\mu\text{m}$ の範囲の黒色顔料粒子粉末を得ている。現像トナー用着色顔料粒子粉末としては、樹脂への混練分散を考慮すると、平均径 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の粒子が特に、好ましい。

本発明においては、かさ密度 $0.5 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲の黒色顔料粒子粉末を得ている。

現在、使用されているトナーの粒径は約 $10 \mu\text{m}$ 程度であり、この大きさはトナーの高性能化に伴って次第に小さくなる傾向にあるが、その結果、かさ密度の小さいカーボンブラックを用いて得られたトナーは比重が小さく、トナー製造時における分級が困難であることが指摘されている。これに対し、本発明に係る黒色顔料粒子粉末を用いて得られたトナーは、黒色顔料粒子粉末のかさ密度が大きいことに起因して比重が大きいものであり、分級が容易であるという特徴を有するものである。本発明に係る黒色顔料粒子粉末は、300℃程度においてもほとんど変色しない程耐熱性の優れたものである。

次に、本発明実施にあたっての諸条件について

述べる。

本発明に係る黒色顔料粒子粉末は、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$  固溶体との混合組成を有する多結晶粒子粉末である。

本発明に係る黒色顔料粒子粉末は、例えば、粒子表面をチタン化合物で被覆したマグネタイト粒子粉末、マグネタイト粒子粉末とチタン化合物との混合粉末又は粒子表面をチタン化合物で被覆したヘマタイト粒子粉末を還元して得られた還元粉末のそれぞれを非酸化性雰囲気下700℃以上の温度で加熱焼成した後粉砕する方法によって得られる。粒子表面をチタン化合物で被覆したマグネタイト粒子粉末を原料として用いる場合には、磁化値が小さい粒子が得られやすく非磁性という点から好ましい方法である。

マグネタイト粒子粉末、ヘマタイト粒子粉末としては、粒状、球状、針状等いかなる形態の粒子でもよく、また、大きさは0.03~1.5  $\mu$  程度の粒子を使用することができる。

原料粒子のサイズと生成物粒子のサイズは、相

互に異なる黒色顔料粒子粉末が得られない。

粉砕は通常用いられるボールミル、アトライター、振動ミル等の粉砕機を用いて行うことができる。

上記方法において、必要により、加熱焼成前にあらかじめ周知の焼結防止剤で原料粒子を被覆しておいてもよい。この場合には、加熱焼成時における粒子及び粒子相互間の焼結を防止することができる。出来、分散性に優れた黒色顔料粒子粉末を得ることができる。本発明の目的とする黒色顔料粒子粉末の諸特性を損なわない焼結防止剤としては、Al、Ti、Si、Zr及びPから選ばれた元素の1種又は2種以上からなる化合物を用いることができる。焼結防止剤の量はFe及びTiに対して0.1~15.0原子%である。十分な焼結防止効果を得る為には0.1原子%以上であることが好ましく、15.0原子%を超える場合には、生成する黒色顔料粒子粉末中にマグネタイトが混在し、非磁性の黒色顔料粒子粉末を得ることが困難となる。

〔実施例〕

関があり、小さいサイズの原料粒子を用いると小さいサイズの生成物粒子が、大きいサイズの原料粒子を用いると大きいサイズの生成物粒子が得られる傾向にある。

チタン化合物としては、チタンの含水酸化物、水酸化物、酸化物のいずれをも使用することができる。マグネタイト粒子粉末と混合する場合には水溶性のチタン化合物を用いるのが好ましい。チタン化合物の量は、マグネタイト粒子中のFeO及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対し、Ti換算で15.0~50.0原子%である。

15.0原子%未満の場合には、得られる黒色顔料粒子粉末の磁化値が大きくなる。50.0原子%を超える場合にも非磁性の黒色顔料粒子粉末が得られるが、必要以上に使用する意味がない。

非酸化性雰囲気としては、 $\text{N}_2$ ガス等を用いることができる。雰囲気が酸化性である場合には、目的とする黒色顔料粒子粉末を得ることができない。

加熱焼成温度は、700℃以上であることが必要である。700℃未満である場合には、酸化鉄とチタン化合物の固相反応が十分生起せず、目的とす

次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。

尚、以下の実施例並びに比較例における粒子の平均径は電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

磁化値は粉末状態で10 KOeの磁場において測定したものである。

$\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$  固溶体との割合は、存在比率（体積）を示す指標として通常使用されるX線のメインピークの強度比の値で示した。

また、 $L^*$  値（明度）、 $a^*$  値及び  $b^*$  値は、測定用試料片を多光源分光測色計 MSC-IS-20（スガ試験機製）を用いてHunterのL a b 空間により  $L^*$  値、 $a^*$  値、 $b^*$  値をそれぞれ測色し、国際照明委員会（Commission Internationale de l'Eclairage、CIE）1976（ $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ）均等知覚色空間に従って表示した値で示した。

測定用試料片は、黒色顔料粒子粉末 0.5g とヒマシ油 1.0ccをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリヤラッカー 4.5

g を加え混練し塗料化して、キャストコート紙上に6 mil のアプリケーションを用いて塗布することによって得た。

#### 実施例 1

平均径0.2  $\mu\text{m}$  であって磁化値85.0 emu/gである粒状マグネタイト粒子粉末100gを $\text{TiOSO}_4$ を0.26 mol 含有する水溶液中 ( $\text{Ti/Fe} = 20.0$ 原子%に相当する。)に分散混合し、次いで、該混合液中に $\text{NaOH}$ を添加して中和し、pH8において粒子表面にTiの水酸化物を沈着させた後、分別、乾燥した。得られた粒子表面がTiの水酸化物で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末のTi含量は、蛍光X線分析の結果、 $\text{FeO}$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に対し21.0原子%であった。

上記粒子表面がTiの水酸化物で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末50 gを $\text{N}_2$ ガス流下750  $^\circ\text{C}$ で120 分間加熱焼成した後、粉碎して黒色粒子粉末を得た。

この黒色粒子粉末は、図1に示す電子顕微鏡写真 ( $\times 100,000$ )に示す通り、平均径0.25  $\mu\text{m}$  の粒

子粉末であり、図2に示すX線回折図に示す通り、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$ 固溶体との混合組成物であった。図中、ピークAは $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 、ピークBは $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$ 固溶体を示す。

$\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$ 固溶体との割合は、それぞれのメインピークA<sub>1</sub>とメインX線ピークB<sub>1</sub>の強度比を測定した結果、0.09:1であった。

上記黒色粒子粉末は、明度  $L^*$  が24.5、彩度  $C^* ab = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$  が1.0 であって、かさ密度0.8g/cm<sup>3</sup>、磁化値0.6 emu/g であった。

更に、上記黒色顔料粉末2.0 gを300  $^\circ\text{C}$ で空気中60分間熱処理した。熱処理物の色彩は、明度  $L^*$  が21.7、彩度  $C^* ab = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$  が1.9 であり熱処理前と比べほとんど変化していなかった。

#### 実施例 3

実施例1と同一の粒状マグネタイト粒子粉末100gを $\text{TiOSO}_4$  0.45molを含有する水溶液中 ( $\text{Ti/Fe} = 35.0$ 原子%に相当する。)分散混合し、次いで、該混合液中に2.72 molの尿素を加えて攪拌しながら95 $^\circ\text{C}$ において180 分間保持して、上記 $\text{TiOSO}_4$ を

加水分解させることにより粒子表面にTiの水酸化物を沈着させた後、分別、乾燥した。得られた粒子表面がTiの水酸化物で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末のTi含量は、蛍光X線分析の結果、 $\text{FeO}$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に対し37.0原子%であった。

上記粒子表面がTiの水酸化物で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末50gを $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.02 mol を含有する水溶液中に浸漬して、Tiの水酸化物上に更に、アルミニウムの水酸化物を沈着させた後、 $\text{N}_2$ ガス流下750  $^\circ\text{C}$ で120 分間加熱焼成し、次いで、粉碎して黒色粒子粉末を得た。

この時の主要製造条件及び諸特性を表1及び表2に示す。

#### 実施例 2、4、5

原料粒子粉末の種類、Ti化合物による被覆工程におけるTi化合物の種類、量、方法及び尿素の量、焼結防止剤による処理の有無、焼結防止剤の種類及び量、並びに熱処理工程における温度及び時間を種々変化させた以外は、実施例1又は実施例2と同様にして黒色顔料粒子粉末を得た。

この時の主要製造条件及び諸特性を表1及び表2に示す。

#### 参考例 1

実施例1と同一の粒状マグネタイト粒子粉末 (明度  $L^*$  16.9、彩度  $C^* ab$  1.10)を用いて実施例1と同様にして耐熱性の試験を行ったところ、熱処理後のマグネタイト粒子粉末の色彩は、明度  $L^*$  35.3、彩度  $C^* ab = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$  72.0 であり、熱処理前の色彩と比べ大幅に変化しており、耐熱性の悪いものであった。

表 1

実施例	原 料 粒 子			Ti化合物による被覆処理				焼 結 防 止 剤		熱 処 理	
	種 類	平均径 ( $\mu\text{m}$ )	磁化値 (emu/g)	Ti化合物 の種類	量 (原子%)	方 法	尿素の量 (mol)	種 類	量 (原子%)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (分)
実施例 1	粒状マグネタイト	0.2	85	TiOSO <sub>4</sub>	20.0	中和法	—	—	—	750	120
2	実施例 1 と同一のマグネタイト粒子			TiCl <sub>4</sub>	30.0	中和法	—	ZrOCl <sub>2</sub>	2.0	770	60
3	"			TiOSO <sub>4</sub>	35.0	加水分解法	2.72	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3.0	730	60
4	"	0.1	82	TiOSO <sub>4</sub>	25.0	中和法	—	3号水ガラス	1.0	750	120
5	"	0.5	88	TiOSO <sub>4</sub>	33.0	加水分解法	2.56	3号水ガラス ヘキサミン酸ナトリウム	1.0 1.0	750	120

表 2

実施例	生 成 黒 色 顔 料 粒 子 粉 末								
	平均径 ( $\mu\text{m}$ )	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> と固溶体 とのメインピーク の強度比	Ti/(FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (原子%)	焼結防止剤の量 (原子%)	磁化値 $\sigma_s$ (emu/g)	色 彩			
						熱 処 理 前		熱 処 理 後	
						明度 L*	彩度 C* ab	明度 L*	彩度 C* ab
実施例 1	0.25	0.09 : 1	21.0	—	0.6	24.5	1.0	21.7	1.9
2	0.23	0.10 : 1	31.0	Zr/(Fe+Ti) 2.0	2.5	22.0	0.9	21.0	1.6
3	0.23	0.11 : 1	37.0	Al/(Fe+Ti) 2.9	2.4	21.1	0.9	20.8	1.4
4	0.14	0.07 : 1	25.0	Si/(Fe+Ti) 1.0	0.7	19.4	0.8	19.3	1.2
5	0.70	0.10 : 1	35.0	Si/(Fe+Ti) 1.0 P/(Fe+Ti) 1.0	1.5	23.5	0.9	23.1	1.4

(発明の効果)

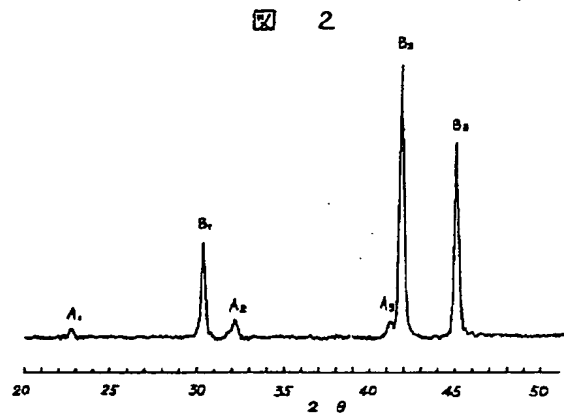
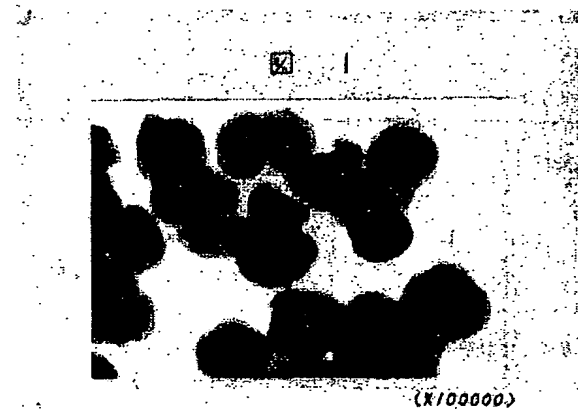
本発明に係る黒色顔料粒子粉末は、前出実施例に示した通り、非磁性であって安全、無害であり、且つ、作業性と耐熱性に優れているので、現像トナー、塗料樹脂用着色材として好適である。

4. 図面の簡単な説明

図1及び図2は、それぞれ本発明に係る黒色顔料粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真( $\times 100,000$ )及びX線回折図である。

特許出願人

戸田工業株式会社





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成8年(1996)12月24日

【公開番号】特開平3-2276  
 【公開日】平成3年(1991)1月8日  
 【年通号数】公開特許公報3-23  
 【出願番号】特願平1-137751  
 【国際特許分類第6版】

C09C 1/22 PAM  
 1/36 PAV

【F I】

C09C 1/22 PAM 9363-4J  
 1/36 PAV 9363-4J

特許庁長官 殿

平成7年11月29日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示  
平成1年特許願第137751号
2. 発明の名称  
黒色顔料粒子粉末
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
広島県広島市西区廣川新町7番1号  
戸田工業株式会社  
代表者 戸田 俊行



4. 補正の対象  
明細書の「発明の詳細な説明」の欄。
5. 補正の内容  
(1) 明細書第16頁「表2」の左から第3欄目の「Fe, TiO<sub>2</sub>と固溶体とのメインピークの強度比」を「Fe, TiO<sub>2</sub>と固溶体とのメインピークの強度比」と訂正致します。  
(2) 明細書第16頁「表2」の左から第4欄目の「Ti / (Fe (II) + Fe (III))」を「Ti / (Fe (II) + Fe (III))」と訂正致します。

以上